

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»
(СПбГУ)

Кафедра ядерно-физических методов исследования
Направление «Физика»



**СТРОЕНИЕ ПРОТОНИРОВАННЫХ ОКСИДОВ - ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ С
ПЕРОВСКИТО-ПОДОВНЫМИ СЛОИСТЫМИ СТРУКТУРАМИ ТИПА $\text{H}_2\text{R}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$**

Выпускная квалификационная работа студента
Гильмиярова М.Р.

Научный руководитель:
д.ф.-м. наук, проф. Курбаков А.И.

Рецензент:
к.ф.-м.н., Соколов Алексей Евгеньевич

Санкт-Петербург
2017

Оглавление

Введение	3
1 Литературный обзор	5
1.1 Определение	5
1.2 Перовскитоподобные слоистые структуры. Иерархия	5
1.3 Свойства	8
1.3.1 Фотокаталитическая активность	8
1.4 Соединения $A_2Lp_2Ti_3O_{10}$	9
1.5 Изменение пространственной группы симметрии в воде	11
2 Синтез и исследуемые соединения	13
3 Методы исследования	15
3.1 Дифракция	15
3.2 Индицирование	16
3.2.1 Общие сведения	16
3.3 Метод Ритвельда	18
4 Экспериментальная установка	20
5 Экспериментальные данные	22
5.1 Соединение $H_{1.25}Rb_{0.75}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0.5H_2O$	23
5.2 Соединение $HRbNd_2Ti_3O_{10} \cdot H_2O$	25
5.3 Соединения $H_2Lp_2Ti_3O_{10}$	26
6 Выводы	28

Введение

Современный мир нуждается в большом количестве энергии для своих нужд, поэтому поиск и разработка новых её источников является одним из самых перспективных направлений в науке на данное время. Наиболее очевидными критериями такого источника должны быть неиссякаемость и экологическая безопасность. На нашей планете есть 2 ресурса, количество которых в ближайшее время кажется безграничным — это солнечный свет и вода, а фотокатализаторы позволяют объединить эти ресурсы для получения экологически чистого топлива — водорода. Но сложность заключается в том, что на данное время не найден фотокатализатор с приемлемым К.П.Д. На фоне этой проблемы перспективными соединениями выступили перовскитоподобные слоистые структуры, разнообразность которых из-за их ионообменных свойств крайне велика. В связи с этим встаёт задача выделить из них те, использовать которые будет выгодно.

Стоит заметить, что низкая эффективность рассматриваемых фотокатализаторов связана сразу с несколькими причинами. Во-первых, они имеют определенную ширину запрещенной зоны, которая позволяет использовать только ультрафиолетовую часть от солнечного света. Во-вторых, процесс диссоциации воды с получением водорода разделен на два этапа, которые должны быть пространственно разнесены друг от друга, иначе снова образуется молекула воды.

Химиками уже синтезировано и изучено большое количество перовскитоподобных слоистых структур. В данной работе речь будет лишь о титанатах - $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = H, Rb; Ln = La, Nd$). В статьях можно найти расшифрованную структуру различных непротонированных соединений, но суть заключается в том, что когда эти соединения помещены в воду, из-за своих ионообменных свойств катион начинает замещаться водородом, что приводит к существенным изменениям структуры вплоть до изменения пространственной группы. В связи с этим возникает потребность в структурном анализе протонированных соединений.

Целью данной работы является изучение структуры протонированных перовскитоподобных слоистых структур типа $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = H, Rb; Ln = La, Nd$).

На основе данной цели ставятся следующие **задачи**:

- расшифровка кристаллической структуры образцов: параметры решетки, пространственная группа, положение атомов
- анализ изменений структуры при различных степенях протонирования

Положения, выносимые на защиту:

1. Определение сингоний и параметров решетки частично протонированных перовскитоподобных слоистых структур $H_{1.25}Rb_{0.75}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0.5H_2O$ и $HRbNd_2Ti_3O_{10} \cdot H_2O$
2. Расшифровка структуры $H_{1.25}Rb_{0.75}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0.5H_2O$: определение пространственной группы, уточнение параметров решётки и положение атомов
3. Предложение модели структуры $HRbNd_2Ti_3O_{10} \cdot H_2O$

4. Определение оптимальных условий дифракционного эксперимента для рассматриваемого класса соединений

Глава 1

Литературный обзор

1.1 Определение

Непосредственно перовскит представляет собой минерал, титанат кальция (CaTiO_3). Но обычно к перовскитам относят группу сложных оксидов, имеющих общую химическую формулу ABX_3 , где А и В - катионы, а X - анион (кислород). В случае идеальной, неискаженной структуры (рис.1) перовскита катионы типа А обычно больше по размерам, чем катионы типа В, и сопоставимы с размерами анионов X. В такой структуре катионы А окружены 12-ю анионами в кубооктаэдрической координации, а катионы типа В окружены 6-ю анионами и находятся в октаэдрической координации.

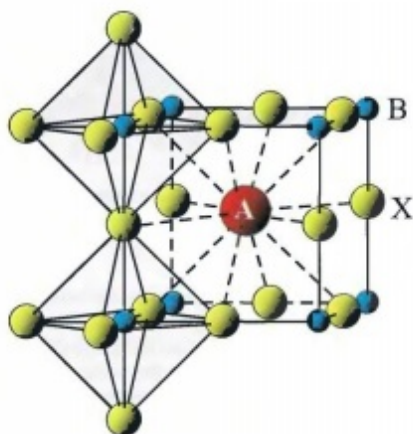


Рис. 1.1: Фрагмент структуры перовскита, показаны октаэдрическая координация иона В и кубооктаэдрическая координация иона А [5]



Рис. 1.2: Полиэдрическая модель неискаженной структуры перовскита [5]

При изображении структуры перовскита кубическую Р ячейку обычно выбирают по катионам типа В, в которой катионы типа А центрируют ее объем, а анионы располагаются в центре каждого ее ребра. Структуру перовскита удобно изображать в полиэдрическом виде: структурными мотивами в этом случае являются BO_6 -октаэдры, которые соединяются между собой по всем своим вершинам, а кубооктаэдрические пустоты между ними заняты катионами типа А (рис. 2)[5].

1.2 Перовскитоподобные слоистые структуры. Иерархия

Перовскитоподобные слоистые структуры представляют собой n-е количество слоёв октаэдров, присутствующих перовскитам, а между этими слоями могут находиться другие сорта атомов.

Отличительной чертой перовскитоподобных структур является наличие слоев, пакетов или каркасов из связанных вершинами октаэдров VX_6 (В-катион, X-анион) или того, что от них осталось: пирамиды VX_5 или квадраты VX_4 в анион-дефицитных соединениях.

Архитектуру всех слоистых перовскитоподобных структур можно рассматривать как различные способы прорастания пакетов (рис. 1), состоящих из n -го числа слоёв ($n=1-\infty$) с известными промежуточными блоками (рис.2), объединяющими данные пакеты [1].

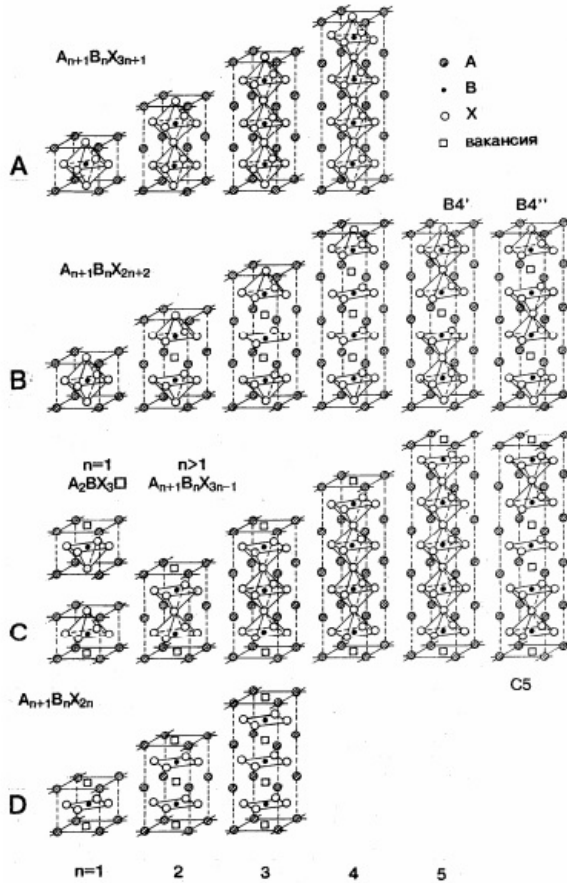


Рис. 1.3: Пакеты, представляющие собой слои из октаэдров [1]

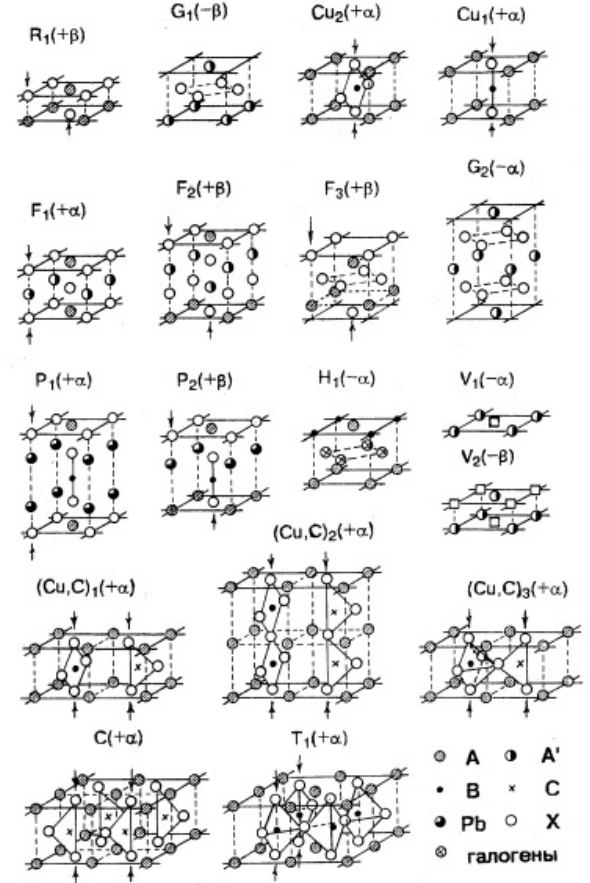


Рис. 1.4: Блоки, являющиеся промежуточными элементами, скрепляющими пакеты [1]

При данном подходе необходимо учитывать, что не все блоки и пакеты совместимы друг с другом, т.е. существуют некоторые условия срастания блоков и пакетов. Поэтому в скобках рядом с названием блока стоят соответствующие обозначения. Минус означает, что блок на внешних поверхностях не содержит анионов, а плюс - содержит. А символы α и β говорят о том, что блок не сдвигает или сдвигает соседние пакеты, соответственно.

Далее представлена иерархия перовскитоподобных структур, в которой родственными будут считаться структуры, принадлежащие к одному гомологическому ряду и имеющие одинаковые пакеты. Таким образом, все слоистые перовскитоподобные структуры можно разделить на 8 крупных семейств (рис. 3).



Рис. 1.5: Семейства перовскитоподобных слоистых структур [1]

1. Собственно перовскиты ABX_3 с c -типом упаковки AX_3 -слоёв, более сложные стехиометрические упорядоченные и разупорядоченные структуры и их искаженные варианты
2. Соединения $A_{1-x}B_{1-y}X_3$ — катион-дефицитные перовскиты
3. Соединения $A_nB_nX_{3n-x}$ — анион-дефицитные структуры
4. ABX_3 -политипы с h -, hhc -, hc -, hcc -упаковками AX_3 -слоёв и их дефицитные аналоги
5. Слоистые соединения типов ABX_4 и $M - 12(n-1)n$ с исходной пространственной группой $G_0 = I4/mmm$
6. Соединения $AX(A'_nB_nX_{3n})$ — ряд Руддлесдена-Поппера и родственные структуры с пространственной группой $G_0 = I4/mmm$
7. Соединения $A_2X_2(A'_{n-1}B_nX_{3n+1})$ — ряд Ауривиллиуса и родственные гомологические ряды ($G_0 = I4/mmm$)
8. Прочие слоистые структуры и примеры структур прорастания
Отдельно от этих разделов представляется ряд $A_nB_nX_{3n+1}$, имеющий октаэдрические пакеты другого типа.

1.3 Свойства

Перовскитоподобные слоистые структуры являются крайне интересными для физики в целом из-за возможности использования их абсолютно в различных отраслях, что обусловлено их широким диапазоном качеств:

- *Мультиферроизм*

Заключается в объединении таких свойств, как появление спонтанной намагниченности при температуре ниже температуры Кюри и возникновение спонтанной поляризации в кристалле в определенном диапазоне температур. Т.е. мультиферроизм включает упорядочение диполей и магнитных моментов.

- *Высокотемпературная проводимость*

Свойство обнуления электрического сопротивления при температурах ниже критической. Подразумевает сверхпроводимость при достаточно высоких для этого явления температурах, условно можно сказать, что при температуре выше кипения азота.

- *Колоссальное магнитосопротивление*

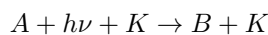
Под этим понимается эффект, когда изменение внешнего магнитного поля оказывает сильное влияние на величину электрического поля.

- *Каталитическая и фотокаталитическая активности*

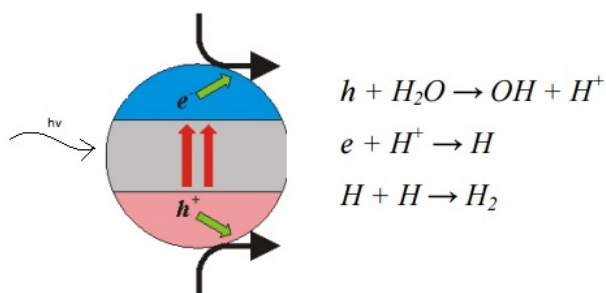
Отвечает за повышение скорости проведения химической реакции. Приставка фото- говорит о необходимости света.

1.3.1 Фотокаталитическая активность

Фотокатализ — ускорение или инициация химической реакции под действием светового излучения в присутствии специального вещества - фотокатализатора.



Исследуемые соединения представляют собой полупроводники с определенной шириной запрещенной зоны. Если свет имеет достаточную энергию, в полупроводнике образуется пара электрон-дырка, которая участвует в диссоциации воды[4]:



Особенность перовскитоподобных слоистых структур, позволяющая им быть перспективными фотокатализаторами, заключается в наличии следующих свойств:

- *Ионообменные свойства*, обусловленные высокой подвижностью межслоевых катионов, позволяют в широких пределах варьировать состав подобных соединений и влиять тем самым на их фотокаталитическую активность

- Слоистые оксиды являются *наноструктурированными объектами*, и для них можно ожидать снижения вероятности рекомбинации электронов и дырок, индуцированных в полупроводниковом материале при действии света. Кроме того, центры реакций с участием дырки и электрона пространственно разнесены друг от друга, что препятствует объединению водорода и кислорода снова в молекулу воды.
- Некоторые слоистые оксиды способны к *обратимой интеркаляции* молекул воды в межслоевое пространство, что приводит как к увеличению удельной «рабочей» поверхности фотокатализатора, так и к дополнительному пространственному разделению центров окисления-восстановления воды. В статьях [2], [3], [4] экспериментально подтверждено положительное влияние интеркаляции на фотокаталитическую активность.

1.4 Соединения $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$

В работах [3] и [4] в качестве фотокатализаторов были рассмотрены слоистые перовскитоподобные структуры $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K, H$; $Ln = La, Nd$), относящиеся к соединениям ряда Руддлсдена-Пошпера, построенные по блочному принципу путем сочленения слоев со структурой перовскита и фрагментов структуры каменной соли. Основной целью данных работ было исследование влияния различных свойств образцов на фотокаталитическую активность, особое место отдавалось интеркаляции воды в межплоскостное пространство.

Для того, чтобы исследовать сорбцию воды из воздуха, образцы в работе [3] оставили на сутки во влажной атмосфере в эксикаторе. Для изучения устойчивости соединений в водной среде навески (1 г) образцов были помещены в 5 мл дистиллированной воды, выдержаны в течение одних суток и трижды промыты в фильтрованной воде (300 мл). В обоих случаях были проведены РФА и ТГА.

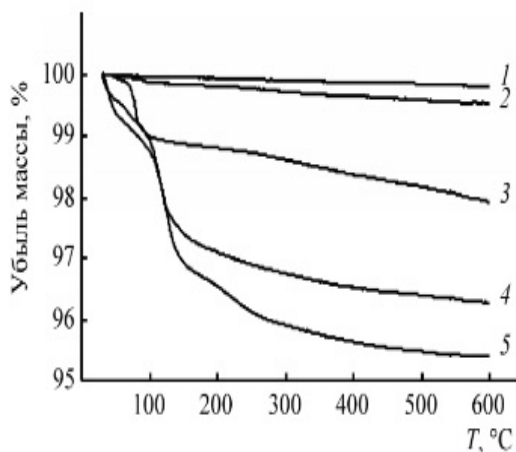


Рис. 1.6: Термогравиметрические кривые образцов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$, выдержанных на воздухе. 1 - $Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$, 2 - $Na_2La_2Ti_3O_{10}$, 3 - $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$, 4 - $K_2La_2Ti_3O_{10}$, 5 - $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ [3]

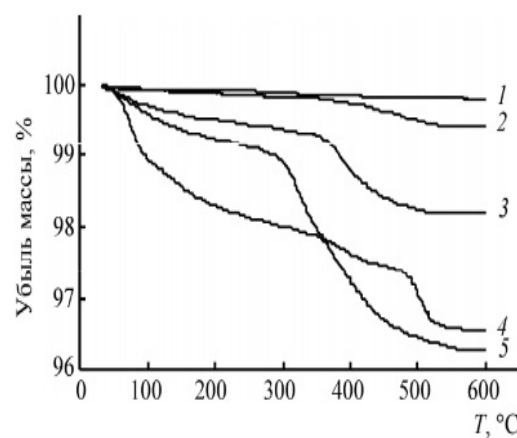
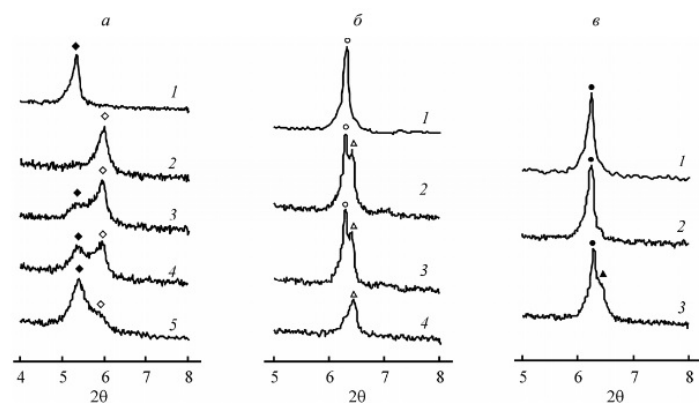


Рис. 1.7: Термогравиметрические кривые образцов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$, обработанных водой. 1 - $Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$, 2 - $Na_2La_2Ti_3O_{10}$, 3 - $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$, 4 - $K_2La_2Ti_3O_{10}$, 5 - $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ [3]

У Li-содержащих образцов масса практически не изменялась, следовательно, не было сорбции, и при обработке водой видимых изменений не было. У остальных же она присутствовала, и для того, чтобы определить связано ли это с интеркаляцией воды в межслоевое пространство, образцы были исследованы с помощью рентгенофазового анализа. У K-содержащих соединений смещение пиков наблюдалось в отличие от Na-содержащих, что говорит о том, что наличие Na препятствует интеркаляции, но изменение массы у него всё же было, что связано с ионообменными процессами, в результате которых Na заменяется на



Фрагменты дифрактограмм $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$, отражающие наблюдаемые фазовые превращения. а) 1 – $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ на воздухе; 2 – $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, нагретый до $280^\circ C$; 3 – $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, нагретый до $180^\circ C$; 4 – $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, нагретый до $180^\circ C$, через 30 мин пребывания на воздухе; 5 – $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$, нагретый до $180^\circ C$, через 120 мин пребывания на воздухе; темные ромбы – $K_2Nd_2Ti_3O_{10} \cdot H_2O$, светлые ромбы – $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$. б) 1 – $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ после синтеза; 2 – $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$ на воздухе; 3 – $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$, нагретый до $180^\circ C$; 4 – $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$, обработанный водой; светлые кружки – $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$; светлые треугольники – $H_2Na_{2-x}Nd_xTi_3O_{10}$. в) 1 – $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ на воздухе; 2 – $Na_2La_2Ti_3O_{10}$, нагретый до $180^\circ C$; 3 – $Na_2La_2Ti_3O_{10}$, обработанный водой; светлые кружки – $Na_2La_2Ti_3O_{10}$; темные треугольники – $H_2Na_{2-x}La_xTi_3O_{10}$.

протон воды. Данный процесс подробнее описан в работе [6]. Фотокаталитическую способность оценивали по выделению водорода из их водных суспензий с добавкой изопропилового спирта (0.1%) при облучении УФ светом.

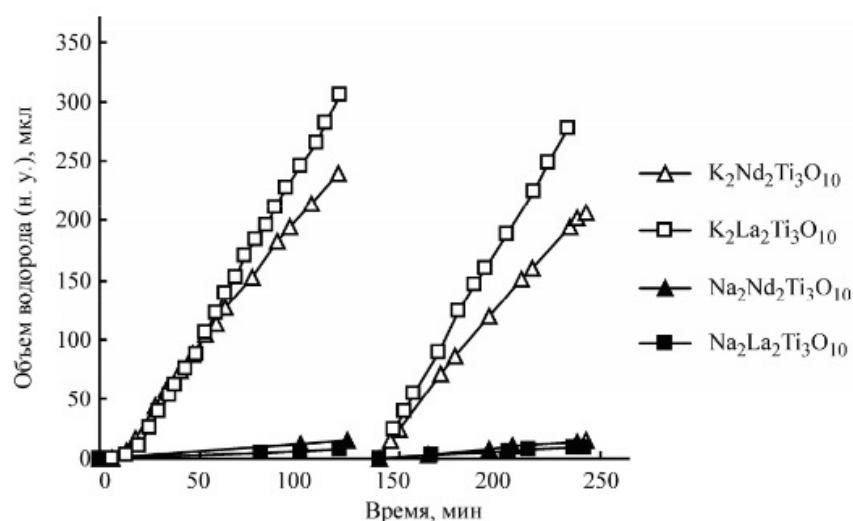


Рис. 1.8: Выход водорода в зависимости от времени [3]

Таким образом, фотокаталитическая активность уменьшается в ряду $K_2La_2Ti_3O_{10} > K_2Nd_2Ti_3O_{10} >> Na_2Nd_2Ti_3O_{10} > Na_2La_2Ti_3O_{10} >> Li_2Ln_2Ti_3O_{10}$. Разница между K- и Na-содержащими соединениями возникает из-за возможности первого соединения интеркалировать воду в межплоскостное пространство. Разница же между Ln=La и Nd заключается в том, что для Nd ионообменные процессы проходят интенсивней, образуя водородзамещенные соединения, способные к интеркаляции. Но выход водорода для A=H меньше, чем для A=K, поэтому ионный обмен снижает фотокаталитическую активность для K-содержащих соединений и увеличивает для N-содержащих.

В конце авторы сделали вывод, что уменьшение фотокаталитической активности в рассмотренном ряду титанатов полностью коррелирует со способностью этих соединений к интеркаляции воды в межслоевое пространство и с их ионно-обменными свойствами, и то, что интеркаляция воды существенно влияет на скорость фотоиндуцированного выделения водорода и является решающим фактором, приводящим к высокой фотокаталитической активности.

1.5 Изменение пространственной группы симметрии в воде

Одной из особенностей исследуемых соединений является изменение их пространственной группы в результате ионного обмена и интеркаляции воды в межслоевое пространство, что продемонстрировано в работе [8].

Таблица 1.1: Параметры решетки и пространственная группа образцов типа $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ [8]

Образец	Состав	Группа симметрии	Параметры ячейки	
			a, b (Å)	c (Å)
$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ (возд.)	$K_2Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,90H_2O$	P4/nmm	3,84	16,55
$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$	$K_2Nd_2Ti_3O_{10}$	I4/mmm	3,84	28,98
$K_2Nd_2Ti_3O_{10}+H_2O$	$H_{1,35}K_{0,65}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,91H_2O$	P4/nmm	3,81	15,48
$Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$	$Li_2Nd_2Ti_3O_{10}$	I4/mmm	3,84	26,94
$Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$	$Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$	I4/mmm	3,83	29,08
$Na_2Nd_2Ti_3O_{10}+H_2O$	$H_{0,69}Na_{1,31}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,13H_2O$	I4/mmm	3,84	27,88
$H_2Nd_2Ti_3O_{10}$	$H_2Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,18H_2O$	P4/nmm	3,79	13,72
$H_2Nd_2Ti_3O_{10}+H_2O$	$H_2Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0,65H_2O$	P4/nmm	3,79	13,98
$K_2La_2Ti_3O_{10}$ (возд.)	$K_2La_2Ti_3O_{10} \cdot 0,91H_2O$	P4/nmm	3,86	16,90
$K_2La_2Ti_3O_{10}$	$K_2La_2Ti_3O_{10}$	I4/mmm	3,87	29,22
$K_2La_2Ti_3O_{10}+H_2O$	$H_{1,05}K_{0,95}La_2Ti_3O_{10} \cdot 0,94H_2O$	P4/nmm	3,83	16,22
$Li_2La_2Ti_3O_{10}$	$Li_2La_2Ti_3O_{10}$	I4/mmm	3,86	27,16
$Na_2La_2Ti_3O_{10}$	$Na_2La_2Ti_3O_{10}$	I4/mmm	3,86	29,26
$Na_2La_2Ti_3O_{10}+H_2O$	$H_{0,58}Na_{1,42}La_2Ti_3O_{10} \cdot 0,11H_2O$	I4/mmm	3,84	28,24
$H_2La_2Ti_3O_{10}$	$H_2La_2Ti_3O_{10} \cdot 0,20H_2O$	P4/nmm	3,82	14,12
$H_2La_2Ti_3O_{10}+H_2O$	$H_2La_2Ti_3O_{10} \cdot 0,68H_2O$	P4/nmm	3,82	14,54

Из данной таблицы можно сделать вывод, что исходные соединения без воды имеют одну пространственную группу (в данном случае P4/nmm), а после частичного замещения водородом либо с добавлением воды пространственная группа в определенный момент претерпевает изменения и становится I4/mmm. Разница между этими группами в большей степени обусловлена тем, что в группе I4/mmm слои, разделенные друг от друга блоками из других атомов, сдвинуты друг относительно друга на половину меньшего параметра решетки.

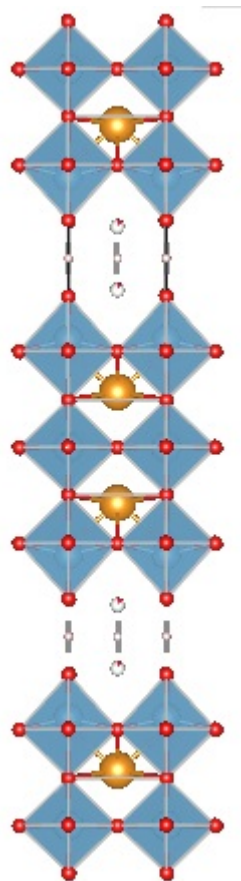


Рис. 1.9: Пример структуры с пространственной группой $P4/mmm$

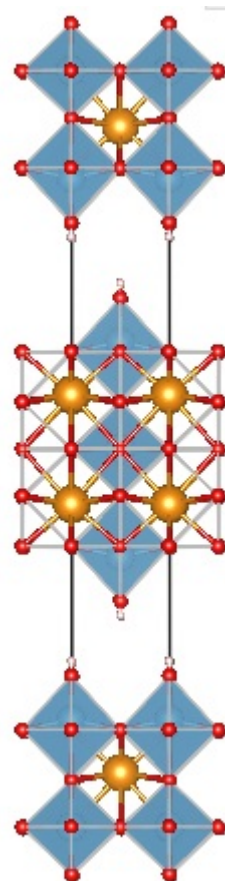


Рис. 1.10: Пример структуры с пространственной группой $I4/mmm$

Из рисунков видно, что данный сдвиг ведет к увеличению большего параметра решетки в два раза.

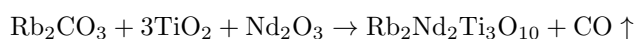
Глава 2

Синтез и исследуемые соединения

Для рассматриваемых соединения существует два принципиально различных этапа синтеза[9]:

1. Твердофазный синтез

Суть данного метода заключается в том, что берутся необходимые оксиды и карбонаты, растираются в ступке и прокаливаются в печи несколько часов при температурах порядка 1000⁰С. Например, для получения Rb₂Nd₂Ti₃O₁₀:



2. Синтез посредством ионного обмена

Данный этап является вспомогательным для получения частичнозамещенных структур. При контакте с водой или водными растворами кислот соединения подвергаются постепенному многостадийному гидролизу. В кислой среде возможно полная замена катионов рубидия протонами.

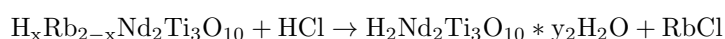
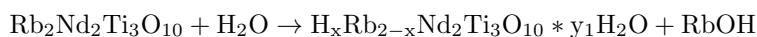


Таблица 2.1: Исследуемые перовскитоподобные слоистые структуры

Соединение, полученное твердофазным синтезом, из которого были получены исследуемые образцы	Rb ₂ Nd ₂ Ti ₃ O ₁₀			K ₂ Ln ₂ Ti ₃ O ₁₀ (Ln = La, Nd)	
Исследуемые образцы	HRbNd ₂ Ti ₃ O ₁₀	H _{1.25} Rb _{0.75} Nd ₂ Ti ₃ O ₁₀	H ₂ Nd ₂ Ti ₃ O ₁₀	H ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	H ₂ Nd ₂ Ti ₃ O ₁₀

Последними в плане синтеза и снятия дифрактограмм были соединения, являющиеся производными от рубидий содержащего образца. Для них были представлены подробные данные по составу, и было предоставлено небольшое описание для Rb₂Nd₂Ti₃O₁₀.

Rb₂Nd₂Ti₃O₁₀ — трёхслойный перовскитоподобный оксид, относящийся к пространственной группе I4/mmm, которая в свою очередь относится к фазе Раддлсдена-Поппера. Данный оксид обладает высокой

гигроскопичностью, т.е. с лёгкостью способен поглощать воду из воздуха, поэтому его состав довольно быстро меняется на $\text{Rb}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n \approx 1$, что в свою очередь ведёт к изменению пространственной группы на $P4/\text{mmm}$.

Говоря о составе рассматриваемых соединения, такие параметры состава, как степень замещения рубидия водородом — x и количество молекул воды на формальную единицу оксида — n , были определены химиками с помощью термогравиметрии, результаты представлены ниже.

Таблица 2.2: Состав исследуемых соединений

Формула*	$\text{HRbNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_{1.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$
Краткое обозначение	$\alpha - \text{RHNTO}$	$\beta - \text{RHNTO}$	$\gamma - \text{RHNTO}$
x	0.5**	0.75**	>0.9
n	$\sim 0.85^{**}$	$\sim 0.50^{**}$	<0.15

**указанные данные от опыта к опыту могут разниться на ± 0.05

*указана наиболее вероятная формула чистого соединения без учёта погрешностей, связанных с термогравиметрическими измерениями

Глава 3

Методы исследования

3.1 Дифракция

Изначально под дифракцией подразумевалось явление, проявляющее себя, как огибание волной препятствия. Но со временем данное явление наблюдалось в разложении волн по их частотному спектру, в преобразовании поляризации волн, в изменении фазовой структуры волн, в преобразовании пространственной структуры волн (как расширение угла распространения волновых пучков или их отклонение в определённом направлении).

В данной работе рассматривается дифракция на кристаллах, т.е. на периодических структурах. Основным в данном случае является условие Вульфа-Брэгга, которое говорит в каком направлении будут направлены максимумы дифракции при упругом рассеянии параллельного пучка излучения на кристалле. Вид данного условия:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

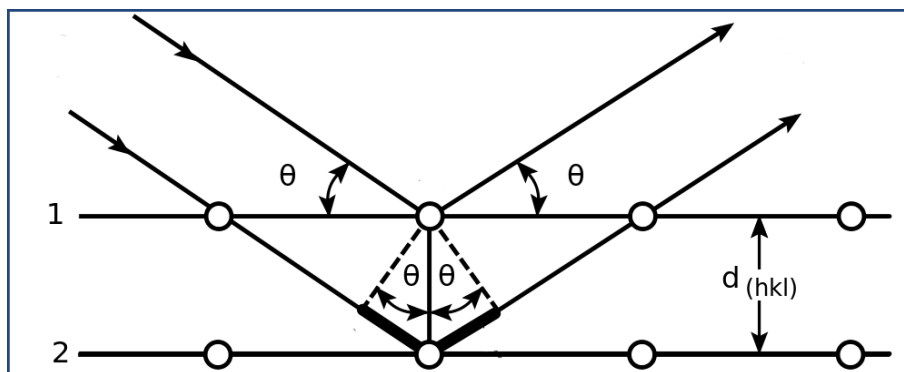


Рис. 3.1: Условие Вульфа-Брэгга

В качестве образца может выступать как монокристалл, так и поликристалл, а источник излучения может быть монохроматичным либо полихроматичным. Комбинируя различные пары образец-источник, можно получить различные методы по исследованию дифрактограммы:

- Полихроматическое излучение на монокристалл — метод Лауэ
- Монохроматическое излучение на монокристалл — рентгеновская кристаллография (определение типа и параметров элементарной ячейки по геометрии дифракционной картины) и рентгеноструктурный анализ монокристаллов (определение расположения атомов в элементарной ячейки по геометрии и интенсивности рефлексов)

- Монохроматическое излучение на поликристалл — рентгенофазовый анализ (идентификация фаз в образце по набору межплоскостных расстояний) и рентгеноструктурный анализ поликристаллов (уточнение атомных структур по набору порошковых данных — метод Ритвельда)
- Полихроматическое излучение на поликристалл является экзотичным подходом к исследованию кристаллов, т.к. довольно сложен.

Выбор метода зависит не только от желания экспериментатора, но и от того, с чем он имеет дело, монокристалл или поликристалл. Конечно, если на руках целый кусок кристалла, размельчить его задача нетрудная, но делать этого не стоит, т.к. лучше исследовать монокристалл. Это связано с тем, что при облучении такого образца дифрактограмма представляет собой 3D-изображение всего обратного пространства, что заметно лучше 1D информации от порошка.

В случае порошковой дифракции, которая и рассматривается в данной работе, особое место отводится подготовке образца. Так, образец должен быть тщательно перетёрт до мелких частиц, чтобы избежать текстурирования образца, связанное с появлением в кристалле выделенных направлений. Но, с другой стороны, слишком мелкие частицы ведут к уширению пиков, поэтому необходим некий баланс, который достигается с размером частиц примерно 1-5 микрон. Далее представлена картинка, на которой продемонстрированы разные степени измельчения.

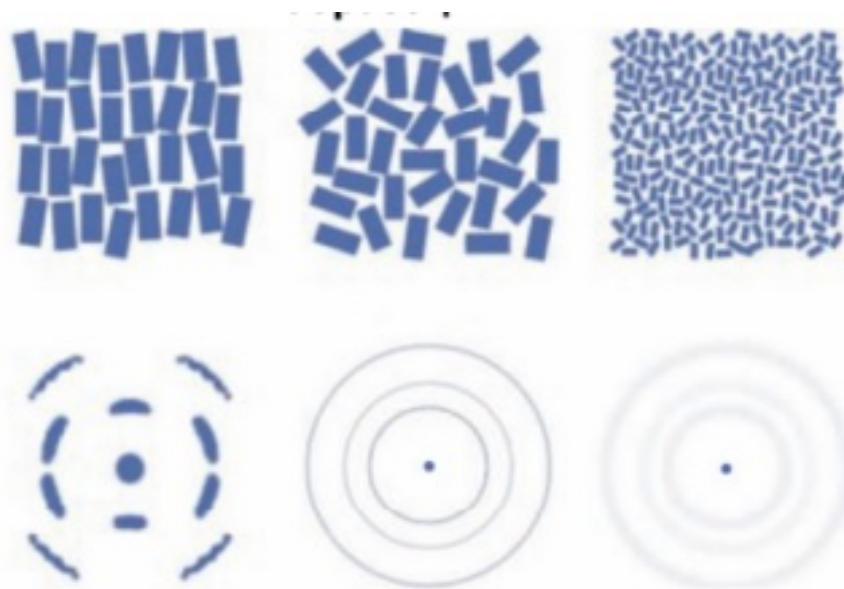


Рис. 3.2: Текстура

Для этих же целей в экспериментальной установке можно использовать вращающийся столик, чтобы усреднить результат по всем направлениям в образце.

Кроме этого, существует много всего другого, связанного с экспериментальной частью порошковой дифракции. Для полного описания структуры образца необходимо провести индицирование и уточнение полученного результата методом Ритвельда.

3.2 Индицирование

3.2.1 Общие сведения

Индицирование подразумевает под собой первичную обработку дифрактограммы, целью которой является нахождение параметров решетки a, b, c , углов между ними и пространственной группы.

Для порошков дифрактограмма представляет собой одномерный массив данных: набор пиков в зависимости от угла дифракции. Каждый пик соответствует максимуму дифракции при отражении от определенных семейств плоскостей, которых в поликристалле крайне много. Таким образом, каждому пику можно сопоставить межплоскостное расстояние: $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$

Если поделить единицу на полученной межплоскостное расстояние, то получится модуль вектора в обратном пространстве: $\frac{1}{d_{hkl}^2} = |\vec{H}| = |h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*|$

Вектора обратной решётки единственным образом связаны с векторами прямой решётки, и данная зависимость определяется сингонией структуры. Так, в общем случае:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \alpha} + \frac{2kl}{bc}(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl}{ac}(\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \gamma} + \frac{2hk}{ab}(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

Для более высоких сингоний формулы заметно упрощаются:

- Кубическая

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

- Гексагональная

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

- Тетрагональная

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

- Ромбическая

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

- Моноклиная

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

Для каждого конкретного материала длины векторов элементарных трансляций и углы между ними фиксированы, поэтому задача сводится к нахождению постоянных A, B, C, D, E, F , общих для всех пиков:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dhk + Ehl + Fkl$$

Методы индирования

Все методы индирования можно разделить на следующие группы:

1. Аналитический
2. Сравнение с гомологичными соединениями
3. С помощью имеющихся программ

Аналитический метод подразумевает подбор индексов Миллера к каждому пику вручную. Данный метод является довольно простым для кубической сингонии, но степень сложности резко возрастает до уровня "невозможно" для высших сингоний.

Второй метод связан со сравнением рассматриваемого образца с близкими к нему по структуре материалов с уже известными параметрами решётки.

Третий метод, как ясно из названия, опирается на уже готовое программное обеспечение, которого на данное время уже довольно много. К наиболее популярным относятся такие программы, как ITO(основан на математических соотношениях в обратной решётке), TREOR(использует метод проб и ошибок при переборе Миллеровских индексов) и DICVOL(метод последовательного разложения).

Проверка правильности индирования

После того, как дифрактограмма была проиндирована, необходимо провести проверку правильности полученного результата. Для этого используют Критерий M_{20} (Де-Вольфа) и критерий F_N (Смит-Снайдер).

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2\bar{\varepsilon}N_{poss}},$$

где Q_{20} -значение $Q = \frac{1000}{d^2}$ для 20-й линии, N_{poss} -число теоретически возможных линий, включая полученную 20-ю, $\bar{\varepsilon}$ -среднее расхождение между $Q_{теор}$ и $Q_{эксп}$ для всех линий до 20-й включительно

При данном критерии выше 30 индирование, как правило, считается корректным.

$$F_N = \left(\frac{1}{|\delta 2\theta|}\right)\left(\frac{N}{N_{poss}}\right)$$

N -количество наблюдаемых линий

N_{poss} -количество теоретически возможных линий

$|\delta 2\theta|$ -средняя абсолютная разница между $2\theta_{теор}$ и $2\theta_{эксп}$

Индирование считается корректным, если критерий F_N больше 20.

Казалось бы, что программа может сделать всё сама, но существует несколько проблем, связанных с индированием:

- Наличие примесей
Примеси обладают структурой отличной от рассматриваемого вещества, следовательно, на дифрактограмме будут пики, которые не описываются полученными параметрами решётки, т.к. примеси порождают другой ряд максимумов дифракции.
- Неточное определение пиков(систематические ошибки)
- Неоднозначный выбор элементарной ячейки
В качестве элементарной ячейки может быть выбрана ячейка больших размеров

3.3 Метод Ритвельда

Метод Ритвельда — это полнопрофильный метод уточнения структуры материала. Отличительной чертой данного метода является использование всех точек на дифрактограмме, а не интегральных интенсивностей отдельных пиков, как это делалось ранее. Кроме того, для использования данного метода необходимы набор начальных данных: состав образца, пространственная группа, приблизительные параметры решётки и координаты атомов.

Данный метод использует метод наименьших квадратов для того, чтобы, варьируя переменные в теоретической модели, добиться наименьшей разницы с экспериментальной кривой.

$$\sum w_i(I_i - I_i^{theor})^2 \rightarrow min$$

Базовым уравнением для расчетной интенсивности в методе Ритвельда является[10]:

$$I(2\theta) = s \sum_{h,k,l} LP(2\theta_{hkl}) M_{hkl} |F_{hkl}|^2 P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta) T_{hkl} A + B(2\theta)$$

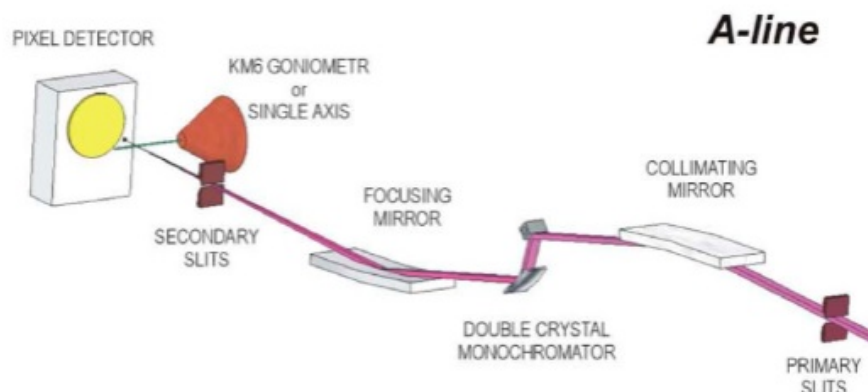
- s — шкальный фактор, являющийся аналогом масштаба. Не несёт под собой физического смысла.
- $LP(2\theta_{hkl})$ — фактор Лоренца(L) и поляризации(P). Являются приборными эффектами и обычно не уточняются.
- M_{hkl} — фактор повторяемости. Своему месту в формуле обязан тому, что одному межплоскостному расстоянию может соответствовать сразу несколько комбинаций hkl, отличающиеся перестановкой либо знаком.
- F_{hkl} — структурный фактор, ради уточнение которого и используется метод Ритвельда, так как именно в нём и содержится вся информация о структуре исследуемого соединения.
- $P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$ — профильная функция. В ней содержатся все параметры функции, используемой для описания рефлексов.
- T_{hkl} — фактор текстуры. Отвечает за наличие преимущественной ориентации кристаллитов в образце. Оказывает негативное влияние на относительную интенсивность рефлексов. Как было написано ранее избежать текстурирование можно путем тщательно истирания в ступке, но это может помочь не всегда.
- A — остальные факторы.
- $B(2\theta)$ — фон. Обычно для описания используется полином шестой степени.

В качестве начальных данных используется результат индицирования. Программы TREOR и DICVOL после индицирования сразу выдают возможные варианты в виде rst-файлов, используемых в программе FullProf, которая и работает на основе метода Ритвельда.

Глава 4

Экспериментальная установка

Образцы, полученные ионным обменом из калий-содержащего соединения были синтезированы раньше остальных, и их дифрактограммы были сняты на линии BM01 в ESRF(Гренобль, Франция).



Представленная конфигурации установки позволяет получать пучок размером $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ и энергией излучения от 6 до 22(30) кэВ. Особенность данной линии является наличие пиксельного детектора PILATUS2M, обладающий огромным количеством преимуществ перед другими детекторами за исключением быть может размера пикселя. Блок состоит из 16 чипов, соединенных с кремниевыми датчиками толщиной 320 мкм. Размеры одного пикселя $172 \times 172 \text{ мкм}^2$. А сам модуль содержит 487×195 пикселей, данные с которых могут быть считаны в течение 2,85 мс. В данном эксперименте расстояние от образца до детектора составляло около 145 мм. Длина волны - 0.69449 Å. Измерения проводились при комнатной температуре.

Дифрактограммы для производных рубидий-содержащих соединений были получены в ресурсном центре СПбГУ с использованием двух установок: Bruker "D2 Phaser" и Rigaku "MiniFlexII". Параметры установок взяты с сайта ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» Санкт-Петербургского Государственного Университета.

Bruker "D2 Phaser"	Rigaku "MiniFlexII"
<ul style="list-style-type: none"> • Материал анода: стандартная отпаянная рентгеновская трубка: CuK_{α} и CoK_{α} • Размер фокуса — 0.4 x 12 мм • Номинальный режим работы источника рентгеновского излучения: 30 кВ /10 мА • Вертикальный $\theta/2\theta$ гониометр, радиус 140 мм • Метод сканирования θ_s/θ_d связанные • Диапазон углов сканирования 2θ: от -3 до 160° • Минимальный шаг сканирования 0.01° • Детектор отраженных рентгеновских лучей: твердотельный позиционно-чувствительный детектор LYNXEYE <ul style="list-style-type: none"> — количество каналов регистрации 190 — эффективность регистрации рентгеновского $Cu-K(\alpha)$- излучения не менее 98% — пространственное разрешение детектора 75 мкм • Оптическая система <ul style="list-style-type: none"> — щели на выходном пучке фиксированные — щели на дифрагированном пучке фиксированные 	<ul style="list-style-type: none"> • Материал анода: стандартная отпаянная рентгеновская трубка: CuK_{α} и CoK_{α} • Размер фокуса - 1.0 x 10 мм • Номинальный режим работы источника рентгеновского излучения: 30 кВ /15 мА • Вертикальный $\theta/2\theta$ гониометр, радиус 150 мм • Метод сканирования θ_s/θ_d связанные • Диапазон углов сканирования 2θ: от -3 до 145° • Максимальная скорость сканирования $100^{\circ}/\text{мин}$ • Детектор отраженных рентгеновских лучей: высокоскоростной энергодисперсионный детектор DTEX/ULTRA: <ul style="list-style-type: none"> — количество каналов регистрации 512 — динамический диапазон не менее 106 имп/с на один канал • Оптическая система <ul style="list-style-type: none"> — щели на выходном пучке ручные — щели на дифрагированном пучке ручные — приемные щели ручные

Глава 5

Экспериментальные данные

Синтез рассматриваемых соединений был описан ранее. В данной главе представлена обработка полученных образцов в программе FullProf.

Вначале было произведено предварительное определение параметров решётки и пространственной группы на основе программы DICVOL. После чего проводилось по мере возможности уточнение методами Le Bail и Ритвельда.

В качестве начальной модели для положения атомов предполагалось использование статьи [11], где рассматриваются непротонированные соединения.

Таблица 5.1: Пространственная группа и параметры решётки для непротонированных соединений [11]

	Na ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	K ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	Rb ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀
space group	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>
<i>a</i> (Å)	3.84397(3)	3.89318(9)	3.91803(9)
<i>c</i> (Å)	28.5882(4)	29.9557(9)	30.6608(9)

Таблица 5.2: Положение атомов для непротонированных соединений [11]

compound	atom	position	<i>g</i> ^a	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
Na ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀ ^b	La	4e	4	0.0	0.0	0.4246(1)	0.06(11)
	Na	4e	4	0.0	0.0	0.2895(9)	0.5
	Ti(1)	2a	2	0.0	0.0	0.0	0.1
	Ti(2)	4e	4	0.0	0.0	0.1491(4)	0.1
	O(1)	4c	4	0.0	0.5	0.0	8(2)
	O(2)	4e	4	0.0	0.0	0.065(1)	0.5
	O(3)	8g	8	0.0	0.5	0.137(1)	0.4(6)
	O(4)	4e	4	0.0	0.0	0.210(1)	0.8(8)
K ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀ ^c	La	4e	4	0.0	0.0	0.42775(3)	0.71(2)
	K	4e	4	0.0	0.0	0.29193(8)	0.87(9)
	Ti(1)	2a	2	0.0	0.0	0.0	0.48(9)
	Ti(2)	4e	4	0.0	0.0	0.14155(8)	0.20(6)
	O(1)	4c	4	0.0	0.5	0.0	5.9(4)
	O(2)	4e	4	0.0	0.0	0.0622(3)	1.1(2)
	O(3)	8g	8	0.0	0.5	0.1285(2)	0.6(1)
	O(4)	4e	4	0.0	0.0	0.2001(2)	0.4(2)
Rb ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀ ^d	La	4e	4	0.0	0.0	0.42960(6)	0.45(4)
	Rb	4e	4	0.0	0.0	0.29248(8)	1.30(7)
	Ti(1)	2a	2	0.0	0.0	0.0	0.68(7)
	Ti(2)	4e	4	0.0	0.0	0.1373(1)	0.32(6)
	O(1)	4c	4	0.0	0.5	0.0	4.2(5)
	O(2)	4e	4	0.0	0.0	0.0637(6)	1.3(3)
	O(3)	8g	8	0.0	0.5	0.1237(3)	0.9(2)
	O(4)	4e	4	0.0	0.0	0.1929(4)	0.6(2)

Как и в статье [8], так и в данных таблицах для непротонированных соединений предлагается пространственная группа *I4/mmm*.

Хотелось бы заметить, что положение атомов из статьи бралось с изменениями, основанными на том, что рассматриваемые соединения имеют другую пространственную группу.

5.1 Соединение $\text{H}_{1.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Дифрактограмма для данного соединения была снята на Bruker "D2 Phaser". Несколько ниже представлена уже обработанная методом Ритвельда дифрактограмма. Красными точками обозначены экспериментальные точки, чёрной линией — аппроксимация, вертикальными чёрточками — рефлексы и синей линией — разностная кривая.

В результате индицирования было определено, что данная структура относится к тетрагональной сингонии. Дальнейшее уточнение методом Ритвельда позволило сделать вывод о том, что имеем дело с пространственной группой $P4/mmm$, что согласуется с результатами работы [8].

Таблица 5.3: Параметры решётки и пространственная группа $\text{H}_{1.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

a, Å	b, Å	c, Å	Пространственная группа
3.7981(1)	3.7981(1)	14.7215(8)	$P4/mmm$

Одной из целей, стоящих за определением структуры соединения, является определение положения воды. Так как исходя из представленного химическим факультетом состава в рассматриваемом соединении присутствует вода, то на определенном этапе обработки она была включена в описание структуры. Ниже представлен результат обработки:

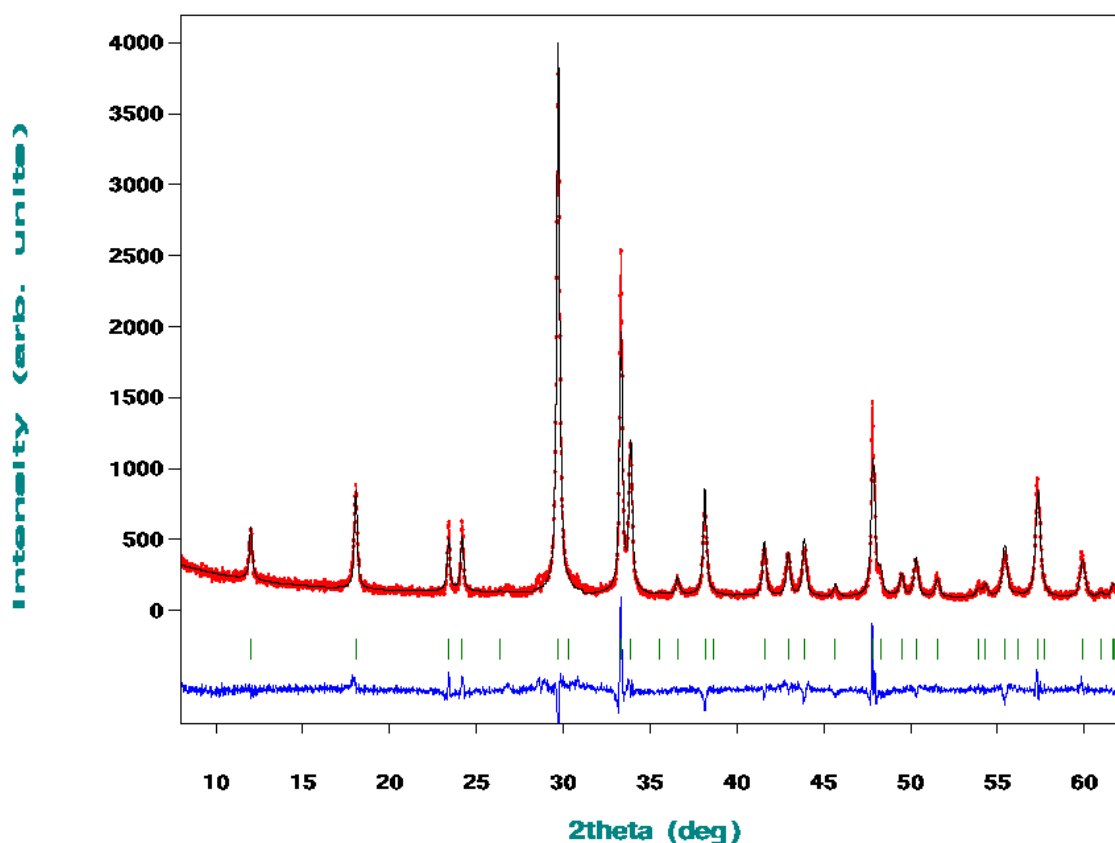


Рис. 5.1: Обработка дифрактограммы для $\text{H}_{1.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ методом Ритвельда

Таблица 5.4: Положение атомов для $\text{H}_{1.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Atom	X	Y	Z	B	Occ
Nd	0.50000	0.50000	0.1462(3)	0.00000	0.12500
Rb	0.50000	0.50000	0.50000	0.00000	0.0181(6)
O1	0.50000	0.50000	0.41589	0.00000	0.047(8)
Ti1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.06250
Ti2	0.00000	0.00000	0.2849(6)	0.00000	0.12500
O2	0.00000	0.50000	0.00000	0.00000	0.12500
O3	0.00000	0.00000	0.120(2)	0.00000	0.12500
O4	0.00000	0.50000	0.253(1)	0.00000	0.25000
O5	0.00000	0.00000	0.406(2)	0.00000	0.12500
H1	0.00000	0.00000	0.50000	0.00000	0.17470
H2	0.36(2)	0.36(2)	0.24(1)	0.00000	0.25000
H3	0.50000	0.50000	0.50000	0.00000	1.00000

В таблице можно обнаружить странные значения факторов заселенностей некоторых атомов. На сайте <http://www.cryst.ehu.es/> можно найти максимальные факторы заселенности для различных позиций атомов в зависимости от пространственной группы (в данном случае $P4/mmm$). После данного этапа необходимо принять во внимание предоставленную химическую формулу. Первым делом было обращено внимание на количество рубидия — 0.75, из этого можно заключить, что в 75% всех элементарных ячеек из образца находится рубидий, а в остальных на его месте водород. Для учёта данных факторов были изменены факторы заселённости.

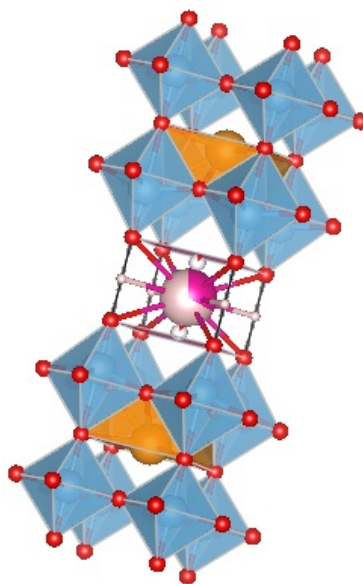


Рис. 5.2: Графическая интерпретация полученных результатов для $\text{H}_{1.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Помимо полученных координат атомов непосредственно рассматриваемой структуры было получено положение воды в данном образце, а именно молекулы воды делят место с атомом рубидия. В качестве потенциального положения молекул воды в структуре выделялось три позиции в межслоевом пространстве: между атомами кислорода от вершин октаэдров, одновременно вместе с рубидием и вместо рубидия. Так как сам атом рубидия имеет довольно большой радиус, можно сделать вывод, что молекулы воды не

поместятся вместе с рубидием в одном межслоевом пространстве, поэтому было выбран вариант, когда некоторые элементарные ячейки в межслоевом пространстве имеют молекулы воды, а остальные атомы рубидия.

Кроме этого, из полученных результатов можно сказать, где располагаются протоны, которые заменили часть атомов рубидия. Атомы водорода занимают положения между вершинами октаэдров из соседних пакетов.

5.2 Соединение $\text{HRbNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Для данной структуры были уточнены параметры решётки методом Le Bail и определена сингония.

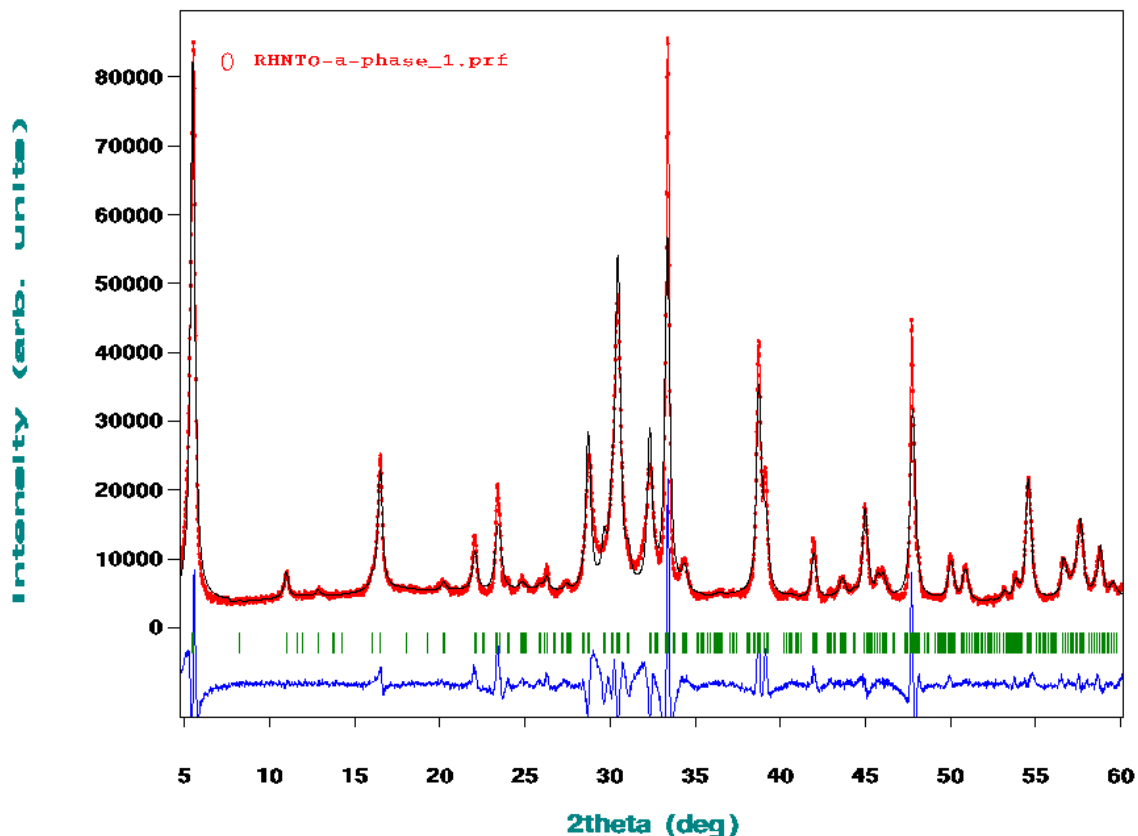


Рис. 5.3: Обработка методом Le Bail образца $\text{HRbNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Таблица 5.5: Параметры решётки и пространственная группа $\text{HRbNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$

a, Å	b, Å	c, Å	Сингония
3.8200(5)	7.602(1)	32.261(3)	Ромбическая

Метод Ритвельда для данного соединения не дал результатов, так как трудности возникли при определении точной пространственной группы. Ранее было написано, что модель для положения атомов была взята из статьи [11], где рассматривается тетрагональная сингония, в которой два параметра решётки равны друг другу. В данной же ситуации все три параметра различны. На основе предоставленной химиками формулы $\text{HRbNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученных параметров решётки и результатами статьи было сделано предположение о потенциальной структуре образца. Модель изображена ниже.

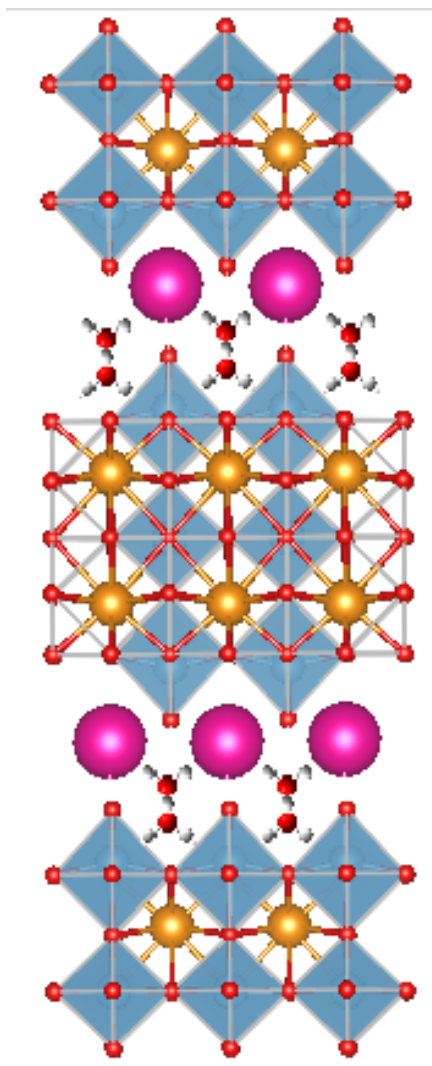


Рис. 5.4: Модель структуры $\text{HRbNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Предложенная модель близка к описываемой в статье [11] за тем исключением, что половина атомов рубидия замещена молекулами воды, что приводит к увеличению одного из ранее равных параметров в два раза.

Сложность в описании методом Ритвельда заключается в том, что не было найдено подходящих пространственных групп из ромбической сингонии, полностью удовлетворяющих имеющимся данным. Единственным возможным решением видится использование пространственной группы Pm , которая определяет примитивную решётку и наличие одной плоскости симметрии, но в таком случае необходимо задание практически всех атомов в ячейке по отдельности (их количество в таком случае порядка 40). Кроме того, что это трудно реализуемо на этапе задания координат атомов, если это сделать, то будем иметь дело с колоссальным количеством уточняемых параметров, часть из которых несомненно связана между собой.

5.3 Соединения $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

В данный раздел помещены все полностью протонированные соединения, т.е. это $\text{H}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, полученное замещением рубидия в исходном соединении, и соединения $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) из К-содержащих образцов.

Сравнивая дифрактограммы данных соединений и рассматриваемых в предыдущих разделах, можно заметить разительное отличие в разрешении. Несмотря на то, что два образца из трёх были получены

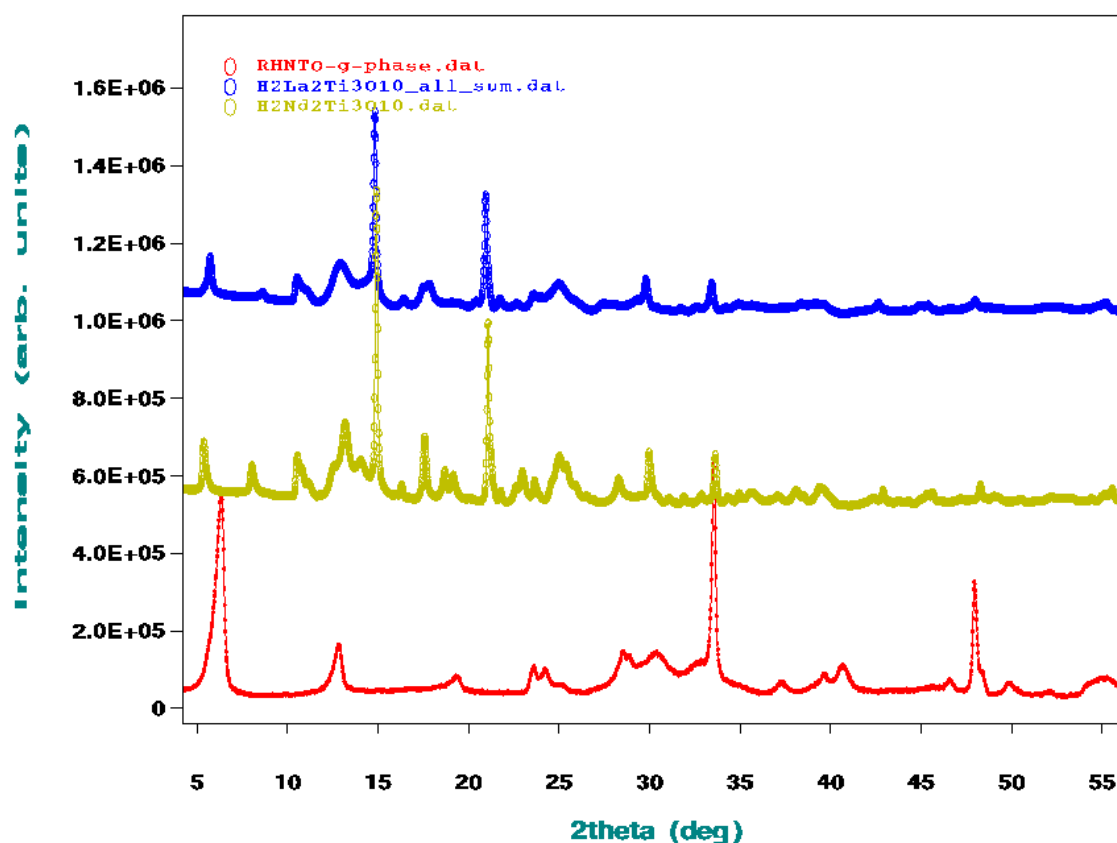


Рис. 5.5: Дифрактограммы $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$
(У образца, отмеченного красной линией отличная от остальных длина волны)

на линии BM01 в ESRF, на их дифрактограммах имеются довольно широкие пики, что может говорить об изменениях образца под действием излучения. В непротонированных и частично протонированных титанатах был атом — рубидий, который, по-видимому, придавал соединению устойчивость. В полностью протонированных соединениях в межслоевом пространстве находятся лишь атомы водорода и небольшое количество воды, поэтому слои октаэдров друг относительно друга могут находиться в произвольном положении. Помимо этого в статьях [2] и [3] говорится о том, что перовскитоподобные слоистые структуры способны к абсорбции воды из воздуха, что ведёт к изменению пространственной группы.

На основании результатов, полученных на полностью протонированных образцах, можно предъявить следующие оптимальные условия эксперимента для данного класса соединений:

- Во-первых, необходимо использовать малоинтенсивные установки либо уменьшить время облучения образца с целью сохранения целостности образца.
- Во-вторых, необходимо минимизировать возможность образца к поглощению воды из внешних источников и проводить контроль данного явления на протяжении всего эксперимента.

Глава 6

Выводы

В ходе данной работы были проанализированы частично протонированные и протонированные перовскитоподобные слоистые структуры типа $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$. По результатам обработки экспериментальных данных были сделаны следующие выводы:

- В соединении $H_{1.25}Rb_{0.75}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot 0.5H_2O$ молекулы воды частично занимают положение атома рубидия, и в результате этого происходит разделение элементарных ячеек на две группы с разным атомарным составом. Они описываются в рамках пространственной группы $P4/mmm$. Т.е. в 75% от общего числа ячеек в состав входит рубидий, а в остальных случаях — вода.
- Соединение $HRbNd_2Ti_3O_{10} \cdot H_2O$ кристаллизуется в пространственную группу близкую к $I4/mmm$. Имеет место трансляция $(1/2, 1/4, 1/2)$, а не $(1/2, 1/2, 1/2)$, что связано с ромбической сингонией.
- Для того же соединения — $HRbNd_2Ti_3O_{10} \cdot H_2O$ построена модель пространственного расположения молекул воды в структуре: вода находится в межслоевом пространстве в соседней с атомом рубидия пустоте, образованной между октаэдрами соседних пакетов.
- На основании анализа профиля полностью протонированных соединений было предложено использовать малоинтенсивные приборы, либо ограничить время воздействия излучения на образцы с целью предотвращения структурных деформаций. Также показана необходимость тщательно контролировать химический состав соединений на возможность сорбции воды из воздуха, т.к. это приводит к изменениям структуры в целом.

Благодарность

По завершению основной части хотелось бы поблагодарить научного руководителя Курбакова Александра Ивановича и Кучугура Марию Дмитриевну за помощь в реализации поставленных задач, Подчезерцева Станислава Юрьевича и Быкова Эдуарда Олеговича за помощь в освоении пакета FullProf, Фатеева Сергея Анатольевич и Силукова Олега Игоревича за образцы и экскурс в химию.

Литература

- [1] Александров К.С., Безносиков Б.В. Иерархия перовскитоподобных кристаллов, 1997
- [2] Числов М.В. Интеркаляция воды в слоистые перовскитоподобные оксиды ANdTa_2O_7 , 2013
- [3] Родионов И.А. , Силуков О.И., Уткина Т.Д., Числов М.В., Соколова Ю.П., Зверева И.А. Фотокаталитические свойства и гидратация слоистых перовскитоподобных титанатов $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{Li, Na, K}$; $\text{Ln} = \text{La, Nd}$), 2012
- [4] Соколова Ю.П. Гидратация и фотокаталитические свойства слоистых перовскитоподобных титанатов, 2012.
- [5] Протасов Н.М. Структурное моделирование сложных оксидов со структурой перовскита в частично ковалентном приближении, 2011
- [6] Зверева И.А., Силуков О.И., Числов М.В. Журнал общей химии(Т.81. Вып.7), 2011
- [7] Gopalakrishnan J., Bhat V. $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{K or Rb}$; $\text{Ln} = \text{La or rare earth}$): A new series of layered perovskites exhibition ion exchange [J] //J Inorg Chem. – 1987. – Т. 26. – С. 4329-4331.
- [8] Силуков О.И. Ионный обмен и гидратация в слоистых перовскитоподобных оксидах ALnTiO_4 и $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{H, Li, Na, K}$; $\text{Ln} = \text{La, Nd}$), 2013
- [9] Fateev S.A. Protonation and hydration of layered titanates $\text{Rb}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd}$) and their photocatalytic activity in the reaction of hydrogen evolution from water-alcohol solutions, 2017
- [10] Кржижановская М.Г. , Фирсова В.А., Бубнова Р.С. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии, 2016
- [11] Song-Ho Byeon and Hyo-Jin Nam Neutron Diffraction and FT-Raman Study of Ion-Exchangeable Layered Titanates and Niobates//Chem. Mater., 2000, 12 (6), pp 1771–1778